

MgB₂ 超导薄膜制备方法对比研究*

高建龙 周建中 张莉[†]

(兰州理工大学理学院 兰州 730050)

摘要 文章结合 MgB₂ 超导薄膜在电子器件中的应用,简介了混合物理化学气相沉积法、脉冲激光沉积法、磁控溅射法、分子束外延法和电子束蒸发法等 MgB₂ 超导薄膜制备方法和研究进展,并对主要的 MgB₂ 超导薄膜制备方法进行了比较,提出了改进意见.对 MgB₂ 超导薄膜的应用前景作了展望.

关键词 二硼化镁,超导,薄膜,制备技术

A contrastive study on fabrication technique of MgB₂ superconducting thin film

GAO Jian-Long ZHOU Jian-Zhong ZHANG Li[†]

(School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract Taking consideration of the application of MgB₂ superconducting thin film in electronic apparatus, the fabrication techniques and progress of MgB₂ thin film such as hybrid physical-chemical vapor deposition, pulsed laser deposition, magnetron sputtering, molecular beam epitaxy and E-beam Evaporation are briefed. The main synthesis methods are compared and some suggestion for improving the quality of thin film is suggested. The application prospect of MgB₂ superconducting thin film is presented.

Keywords MgB₂, superconductivity, thin film, fabrication technique

1 引言

自从 MgB₂($T_c = 39\text{K}$)超导体发现以来^[1],无论在理论领域还是应用领域都吸引了国内外众多研究者的注意.特别是由于 MgB₂ 具有一系列优点:它具有很高的临界电流密度 J_c ($\sim 10^7\text{A/cm}^2$)和高的上临界磁场 H_{c2} (70T , 掺碳)^[2,3];具有较长的相干长度($\xi \sim 5\text{nm}$)^[4];晶粒间不存在弱连接^[5];没有复杂的界面问题^[6];用电制冷技术即可使其在 20K 左右的温度下稳定工作,而不必使用操作复杂、价格昂贵的液氮,其材料结构简单,原料丰富.因此, MgB₂ 极具潜力成为新一代广泛应用的超导材料.

现代电子器件是以薄膜为基础的,尤其是集成的电子器件更是如此. MgB₂ 发现以后,基于 MgB₂ 薄膜的超导器件研究得到了飞速发展.例如,利用低

温原位生长薄膜技术, Ueda K, Saito S 与 Shimakage H, Tsujimoto K 两个研究小组先后在分子束外延系统和溅射系统上率先实现了层状的超导绝缘超导约瑟夫森结^[7,8]; Mijatovic 等人采用混合物理化学气相沉积(HPCVD)方法制备的优质外延薄膜在一个单晶区域内实现了由聚集离子束刻蚀而成的纳米桥 SQUID 磁强计^[9],工作温度在 37K 以上,磁场灵敏度达 $1\text{pT/Hz}^{1/2}$; Cybart 等人利用电子束曝光和离子束注入技术制备的多达 20 个 MgB₂ 约瑟夫森结形成的阵列^[10],其结参数分布有着较好的一致性.这些工作无疑将极大地推动 MgB₂ 超导器件应用的深入发展.

迄今为止,为了制备出均匀致密、表面平整光

2007-09-16 收到初稿 2008-02-01 收到修改稿

[†] 通讯联系人, Email: zll22@eyou.com

滑、超导电性优异的 MgB_2 薄膜, 研究人员已经尝试了多种制膜方法, 主要有混合物理化学气相沉积法 (hybrid physical-chemical vapor deposition, HPCVD)^[11-23]、脉冲激光沉积法 (pulsed laser deposition, PLD)^[24-39]、磁控溅射法 (magnetron sputtering, MS)^[40-48]、分子束外延法 (molecular beam epitaxy, MBE)^[49-56]、电子束蒸发法 (E-beam Evaporation)^[57-61]等. 本文将通过比较给出混合物理化学气相沉积法在 MgB_2 超导薄膜的制备中的优越性.

2 MgB_2 超导薄膜制备方法和研究进展

2.1 混合物理化学气相沉积法 (HPCVD)

混合物理化学气相沉积法制备 MgB_2 超导薄膜原理如图 1^[13]所示, 最关键的是在清洁的环境中产生高的 Mg 蒸气压 (大约为 44mtorr 左右 (700℃)). 通过加热基座 (550—760℃) 使其上的纯 Mg 块形成高的 Mg 蒸气压. 实验通过控制 B_2H_6 (乙硼烷) 和 H_2 的流入量 (5—250 sccm) 来控制 MgB_2 的沉积速率 (0.1—5 nm/s). 最终在蓝宝石和 SiC 基底上生长了沿 c 轴高度取向的 MgB_2 薄膜, 取向关系为 (0001) [1120] MgB_2 // (0001) [1120] SiC. $T_c = 41 K$, $\rho_{40K} = 0.1 \mu\Omega cm$, 剩余电阻率 $RRR (R_{300K} / R_{40K}) \approx 80$, $J_c (4.2 K, 0 T) = 3.4 \times 10^7 A / cm^2$, 表面电阻 $R_s (18 GHz) = 230 \mu\Omega$, 穿透深度 $\lambda (0) = 50 nm$, 掺碳时的上临界磁场 $H_{c2} (掺碳) = 60 T$, 不可逆磁场强度 $H_{irr} = 45 T$. 超导薄膜的磁致电阻具有很大的各向异性. 在平行平面的方向上, $\Delta\rho / \rho_0 = 1.36 (18 T)$. 目前, 用混合物理化学气相沉积法制备 MgB_2 超导薄膜的主要有美国宾夕法尼亚州州立大学的郝小星小组和北京大学物理学院冯庆荣小组. 郝小星于 2002 年 9 月采用混合物理化学气相沉积法在世界上首次成功地合成大电流 MgB_2 超导外延薄膜材料, 薄膜表面平整, T_c 高达 41.8 K, J_c 为 $1 \times 10^7 A / cm^2$. 这是 MgB_2 超导材料发展过程中决定性的一步^[11, 12]. 冯庆荣小组的特色工作是 MgB_2 超导厚膜的制备, 超导转变温度较高, 杂相较少, 韧度较好^[20]. 现在该组已经制备出与郝小星组同样质量的 MgB_2 超导薄膜, 其中制备的双面 MgB_2 超导薄膜在微波电子器件方面有巨大的应用潜力.

冯庆荣小组采用混合物理化学气相沉积法在 $\alpha-Al_2O_3 (001)$ 衬底上原位制备了一批超导性能良好的外延 MgB_2 超导薄膜和双面超导薄膜样品^[14, 15].

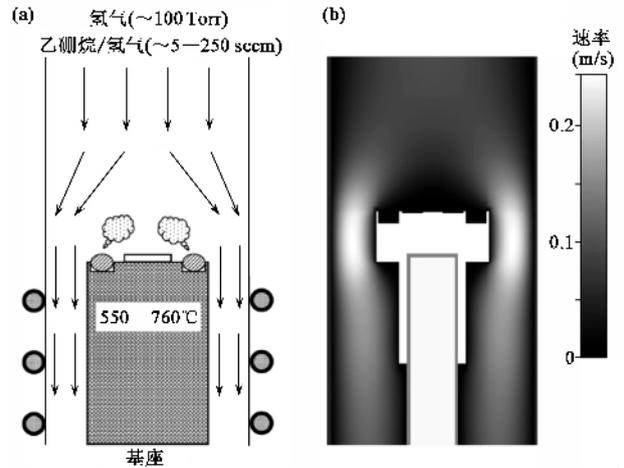


图 1 (a) HPCVD 系统的示意图 (b) 基底附近反应堆的气体速率分布图

用 10% 浓度的乙硼烷、氢气混合气作为原料, 在蓝宝石衬底上制备的一批超导性能良好的 MgB_2 薄膜, 厚度为 200nm 左右, 晶粒大小为 200—300nm. 样品的零电阻转变温度 $T_c (0)$ 最高可达 39K, $\Delta T_c = 0.4 K$, $\rho_{300K} = 8.5 \mu\Omega cm$, $\rho_{40K} = 2 \mu\Omega cm$, $RRR (R_{300K} / R_{40K}) = 4.2$. 薄膜样品具有较好的 c 轴取向, 对样品的 (101) 面 φ 扫描结果显示, MgB_2 薄膜晶格与衬底有很好的外延取向, 取向关系为 [10 10] MgB_2 // [11 20] Al_2O_3 . 由毕恩模型可得样品的临界电流密度 $J_c (5 K, 0 T) = 9.8 \times 10^6 A / cm^2$.

冯庆荣小组在不锈钢衬底上原位制备了以 MgB_2 厚膜 (约 $10 \mu m$ 厚) 为过渡层的 MgB_2 超导厚膜 (约 $20 \mu m$ 厚) 样品^[16], 两层膜总厚约 $30 \mu m$. 此超导厚膜样品的开始转变温度 $T_c (onset) = 37.8 K$, 零电阻转变温度 $T_c (zero) = 36.6 K$, $\Delta T_c = 1.2 K$. 对此样品的弯曲实验表明, 以曲率半径 $500 \mu m$ 弯曲到 180° 后, 样品仍具有 $T_c (onset) = 37.8 K$, $T_c (zero) = 36.4 K$ 的超导电性. 样品剖面的 SEM 观测表明, 该膜结构致密, 表面厚膜层和过渡层之间连接紧密. 样品表面的 SEM 观测表明, 虽然样品弯曲导致表面 MgB_2 超导厚膜面出现了裂缝, 甚至有小部分膜面的脱落, 但过渡层始终紧紧附着在不锈钢衬底上. 这表明过渡层 MgB_2 厚膜的存在大大地提高了样品整体的柔韧性, 展现了不锈钢衬底上的 MgB_2 厚膜超导带 (线) 巨大的开发潜力和诱人的广阔应用前景.

在目前水平下, MgB_2 薄膜的 CVD/ HPCVD 方法有望利用现在广泛使用的 CVD 薄膜生长设备, 在应用领域探索出其最佳工艺参数, 制备出高质量的

MgB₂ 薄膜和厚膜,为 MgB₂ 超导电子器件的原位制备及第二代 MgB₂ 超导带奠定了坚实的基础。

2.2 脉冲激光沉积法(PLD)

PLD 技术主要沉积超导薄膜、铁电体、光电体、半导体、金刚石或类金刚石以及各种有机物薄膜。一般由脉冲激光器,光路系统(光阑扫描器、会聚透镜、激光窗等),沉积系统(真空室、抽真空泵、充气系统、靶材、基片加热器)和辅助设备(测控装置、监控装置、电机冷却系统)等组成。当一束具有足够高能量密度的激光束聚焦在靶材表面时,靶材就会被加热、融化、汽化、形成高温高密度的等离子体,由靶材向基片输运,在基片上凝聚、成核、长大形成薄膜。

目前,利用脉冲激光沉积法制备 MgB₂ 超导薄膜比较活跃的研究小组,国外有日本仙台的 Badica P, Watanabe K 小组和澳大利亚的莫士学等研究小组,国内有北京大学的王福仁小组和中国科学院物理研究所的杨国桢、周岳亮和王淑芳等小组。

Badica P 和 Togano K 等人利用 PLD 方法使用 Nd-YAG 激光在 Al₂O₃(001)衬底上生长了 MgB₂ 超导薄膜^[24],生长环境是真空度为 1—0.8 Pa 的 Ar 气,脉冲能量为 350—450mJ。室温沉积的 MgB₂ 超导薄膜在 500—780℃ 下进行原位和先位后处理 1 小时。SEM/TEM/EDS 显示 MgB₂ 薄膜由微小微粒(≤20 nm)组成。这种方法很有希望发展涂层超导体。

Dou S X 和 Zhao Y 等小组利用 PLD 技术在 c-Al₂O₃ 衬底上和 120 mTorr 的高纯 Ar 气环境下制备出了表面光滑、沿 c 轴取向的 MgB₂ 超导薄膜^[25]。在 630℃、760 Torr Ar 气环境下原位后处理 1min。原子力显微镜和 X 射线衍射显示,在 5×5 μm² 区域内晶体微粒 ≤50 nm, T_c = 33.1K, ΔT_c 为 0.9K,不存在各向异性。H_{c2}-T 曲线显示垂直和平行膜面的斜率是 1 T/K,是截止目前所报道的用 PLD 方法制备的 MgB₂ 薄膜中质量最好的。

王福仁小组利用脉冲激光沉积方法原位生长 MgB₂ 超导薄膜^[26],实验采用两步法:高真空条件下在 Al₂O₃(001)衬底上沉积加覆盖 Mg 层的 Mg-B 混合物双层结构膜,然后将该前驱体在 640℃ 的 Ar 气氛中原位退火 6 分钟,成功地制备出重复性最佳的 MgB₂ 超导薄膜,其起始转变温度 T_c(onset) 为 36.5K, T_c(zero) 为 35.3K, ΔT_c 略大于 1K, RRR = 1.4。在 5T 的磁场下,超导转变温度可以控制在 20K 以上,显示出 MgB₂ 较好的应用潜力。同时测试 5K 时的磁滞回线,由 Bean 模型可得 J_c(5K, 0T) = 1.3

× 10⁶ A/cm²。这种在相对较低温度、完全原位处理的制备方法为进一步基于多层膜结构的器件研究提供了一种可行的方案。

杨国桢、周岳亮等人分别利用化学气相沉积、脉冲激光沉积和电泳技术在氧化物单晶基片 MgO(111)和 c-Al₂O₃ 上制备了 MgB₂ 超导薄膜和厚膜^[27]。其中利用 PLD 技术在 c-Al₂O₃ 上制备的薄膜厚度为 0.6 μm,其转变温度 T_c 为 38.4K,转变宽度 ΔT_c 为 0.3K。制备的 MgB₂ 膜样品的剩余电阻率 RRR = R_{300K}/R_{40K} 均小于 3。并用 SQUID 磁强计测量磁场垂直膜面时上述样品的磁滞回线,由 Bean 公式计算样品的临界电流密度 J_c(15K, 0T) = 1.0 × 10⁷ A/cm²。用蓝宝石谐振器测量其表面微波电阻为 100 μΩ(18GHz, 10K),在 XRD 图中,除了基片 c-Al₂O₃ 的特征峰和 MgB₂(001)衍射峰外,没有其他衍射峰。这表明利用 PLD 技术在 c-Al₂O₃ 基片上制备的 MgB₂ 薄膜沿 c 轴取向生长。因此, MgB₂ 薄膜在微波领域具有诱人的应用前景。

在 PLD 系统中,原位生长 MgB₂ 超导薄膜时,主要问题是在退火过程中必须具有充足的镁。Heinrich A, Leirer C 等人利用 PLD 沉积技术(原位退火)成功地制备了 MgB₂ 超导薄膜^[28],其转变温度为 38.3K,几乎接近块材。测量其临界温度 T_c(0T) = 38.3K(ΔT_c = 3K), R(H_{c2}) = 0.9R(T_c),但上临界场 H_{c2}(0K) = 27.5T,较低的上临界场是由于薄膜内具有非常少的钉扎中心所引起。

2.3 磁控溅射法(MS法)

MS 法是用荷能粒子轰击固体靶表面,靶面原子或分子与高能离子进行能量交换后,飞出靶面沉积到基片表面而形成薄膜。在高压作用下,Ar 气电离成为 Ar⁺ 离子和电子,电子受到垂直于电场的磁场影响发生偏转,而 Ar⁺ 离子在高压电场加速作用下,与靶材发生撞击,导致靶材表面的原子吸收 Ar⁺ 离子的动能而脱离原晶格束缚,从而使呈中性的靶原子逸出靶材的表面飞向基片,并在基片上沉积形成薄膜。

磁控溅射制备 MgB₂ 薄膜时采用直流或射频磁控溅射,靶材多为单质的 Mg, B 双靶或者 Mg 靶中镶嵌 B 块的复合靶。双靶溅射可以比较方便地通过各自的溅射功率来调节沉积到基片上的 Mg, B 原子的量,而复合靶材只能在制备时才确定有效的溅射区域内 Mg, B 的含量。如果优化靶材中 Mg 与 B 的比例,就可能使其 T_c 和 J_c 与其他方法制备的薄膜

相接近. 采用双靶溅射效果较好.

目前利用磁控溅射制备 MgB_2 超导薄膜的有意大利 Capua R Di, 斯洛伐克的 Micunek R 和德国的 Schneider R, Geerk J 等研究小组.

斯洛伐克 Micunek R 研究小组^[40]利用 Mg 和 B 两个独立的溅射源在蓝宝石衬底上沉淀非常平滑的 Mg/B 先驱膜, B 用射频磁控源, Mg 用直流磁控源. 然后先驱膜在 500—700℃ 氩气氛下进行原位退火, 得到 200nm 厚表面光滑的 MgB_2 超导薄膜. 研究发现, 在 680℃ 下先位退火所得薄膜质量最佳, 其 $T_c(\text{onset}) \leq 35\text{K}$, $T_c(\text{zero}) \leq 32\text{K}$, $J_c(4.2\text{K}) < 10^6 \text{A/cm}^2$.

德国 Schneider R, Geerk J 小组报道了利用磁控溅射方法先后两次在蓝宝石基底上原位合成了 MgB_2 超导薄膜^[41]. 第一次 Mg 和 B 作为两个靶溅射, 基底温度控制在 290—320℃, Mg, B 比例适当时, 超导转变温度 $T_c = 24\text{K}$, 转变宽度 $\Delta T_c = 0.6\text{K}$, 如果在 600℃ 短时间退火后, T_c 可提高到 28K. 第二次所不同的是 Mg 溅射源被一个临时的 Mg 蒸发器代替, 同时基底温度提高到 440℃ 时, T_c 可达 33K, 如果沉积结束后在 Ar 气 ($1.4 \times 10^{-2} \text{mbar}$) 下, 在 630℃ 后退火 3min, 则 T_c 高达 36K, 同时其临界电流密度 $J_c = 1.5 \times 10^7 \text{A/cm}^2$.

意大利研究小组 Vaglio R 和 Maglione M G 等人采用磁控溅射方法, 在 830℃ 时, 在蓝宝石和 MgO 衬底上, 原位后退火获得高质量的 MgB_2 超导薄膜^[42], 其 $T_c = 35\text{K}$, 转变宽度为 0.5K, 剩余电阻率为 1.6, $J_c = 1.0 \times 10^6 \text{A/cm}^2$, 各向异性比率 $r = 2.5$. 此方法可用于大面积原位生长 MgB_2 超导薄膜.

2.4 分子束外延法 (MBE)

分子束外延法是在真空蒸发镀膜加以改进和提高的基础上而形成的镀膜技术. 在超高真空条件下, 通过薄膜各组元元素的分子束流, 直接喷到温度适宜的衬底表面上, 在合适的条件下就能淀积出所需外延层. 蒸发源、监控系统、分析系统的高性能和超高真空条件的实现, 此法可以制备出外延厚度和界面平整度很高的单晶薄膜.

目前利用此方法制备 MgB_2 薄膜主要是日本 Harada Y 研究小组^[49], 此小组利用分子束外延法比较系统地研究了不同的基底的 MgB_2 超导薄膜, 指出 ZnO 是最佳的基底, 制备的 MgB_2 超导薄膜的 $T_c(\text{onset})$ 为 35K, $T_c(\text{zero}) = 35.2\text{K}$, ΔT_c 为 0.2K, 表

面电阻率(300K)为 $8.9\mu\Omega\text{cm}$. 此方法在超导电子器件领域具有很大的应用潜力.

日本日立股份有限公司的 Yamamoto H 和 Tsukamoto A 等人, 利用分子束外延法在 Al_2O_3 (0001) 衬底上, 在 300℃ 和 10^{-8} — 10^{-7} Torr 环境下, 制备了 MgB_2 超导薄膜, 通过研究沿表面生长的柱状晶粒来研究钉扎中心与微观结构之间的关系. 其 T_c 在 33—34K 左右, $J_c(14\text{T}, 4.2\text{K}) = 1.3 \times 10^5 \text{A/cm}^2$. 证明 MgB_2 超导薄膜表面的柱状晶粒能够有效地作为 MgB_2 超导薄膜中的钉扎中心.

2.5 电子束蒸发法

电子束蒸发法是一束电子通过电场加速后聚焦到待蒸发材料的表面. 通过水冷, 可以避免蒸发材料与坩埚壁发生反应, 由此可制备出高纯度 MgB_2 薄膜, 原理如图 2 所示.

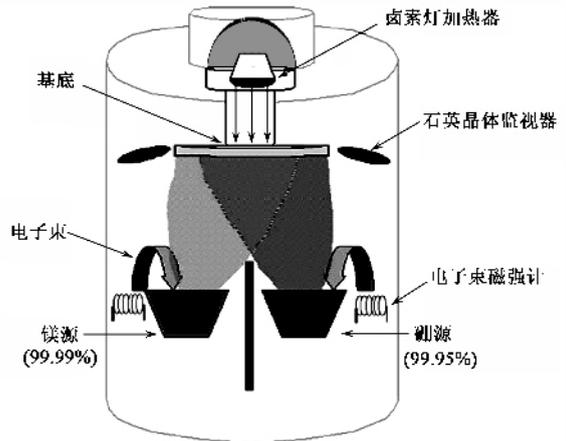


图 2 电子束蒸发装置示意图

电子束蒸发制备 MgB_2 薄膜的研究小组主要有日本鹿尔岛大学 Koujiro Nagatomo 研究小组, 上海大学的 Hong M Z 小组和北京大学物理学院王福仁小组. 王福仁小组主要是利用外退火制备 MgB_2 多层膜, 并且不断改进其制备工艺, 效果显著.

王福仁小组利用电子束蒸发 B 膜和 Mg/B 多层膜为前驱膜, 再利用后退火的方法, 分别在高温区 ($\sim 900^\circ\text{C}$) 和中温区 ($\sim 750^\circ\text{C}$) 处理, 成功地获得了 MgB_2 超导薄膜^[58]. 电子束蒸发 B 膜为前驱体, 且在 Ar 气背景气压的条件下, 成功地制备出 T_c 在 38K 以上的 MgB_2 超导薄膜, ΔT_c 约 0.3K, XRD 显示有明显的 c 轴取向生长 (002) 峰的 FWHM 小于 1. 两种不同前驱体外退火制备的 MgB_2 薄膜性质对比见表 1.

最近此小组还报道了利用电子束蒸发的 Mg/B

表 1 两种不同前驱体外退火制备的 MgB₂ 薄膜性质对比

前驱体	退火温区	退火时间	背景 Ar 气	T _c	ΔT _c	RRR	XRD	表面
B 膜	900℃	60min	20kPa	>38K	0.3K	>3.5	c 轴取向	粗糙,有时 Mg 污染
Mg / B 膜	750℃	30min	50kPa	35K	0.8K	1.6	无衍射峰	均匀,无污染

多层膜作为前驱体,然后后退火制备 MgB₂ 薄膜的工作^[59],实验中改进了采用翻转膜面的退火方式,有效地避免降温过程中 Mg 蒸气在薄膜表面形成的颗粒凝结.此方法还可进一步运用于制备双面 MgB₂ 薄膜的实验中.

日本筑波 Kitaguchi H 和鹿儿岛大学 Doi T 等研究小组,利用电子束蒸发法在蓝宝石基底上沉积 MgB₂ 超导薄膜^[60],不作任何后处理,但薄膜超导性能良好:T_c = 33.12—33.90K, J_c(4.2K, 0T) = (4.7—7.1) × 10⁶ A/cm², J_c(4.2K, 4T) = (0.8—1.1) × 10⁶ A/cm²(垂直表面),这是因为薄膜表面的垂直方向上有柱状晶粒生成.

3 MgB₂ 超导薄膜制备方法比较及改进

实用的超导薄膜制备技术,一方面要求超导性能优良、沉积速率快、产量高、均匀沉积面积广;另一方面要求设备简单,沉积系统维持高 Mg 蒸气压,避免氧的污染,同时工艺过程的可重复性、优化的沉积方案稳定可靠.

3.1 比较

在众多沉积 MgB₂ 薄膜工艺中,脉冲激光沉积法的最大优点是制备的 MgB₂ 超导薄膜与靶材成分容易一致,同时容易制成多层膜和异质膜,特别是只需简单的换靶就可以制成多元氧化物的异质结;磁控溅射法制备的 MgB₂ 超导薄膜质量高,沉积时电

子和离子成膜的轰击次数少,避免了基片的温度过高,溅射膜与基板之间的附着性好;分子束外延法所采用的设备最复杂,但可以实现人工一个原子层一个原子层地生长,能在实验过程中精确控制 Mg/B 原子比例,能够严格控制生长过程和生长速率,并在生长过程中可以观察生长情况,制备的外延 MgB₂ 薄膜质量最好,且不存在污染问题;CVD 法可以任意控制薄膜的组成,制备出全新结构和组成的材料,所成的薄膜均匀,方向性小,此方法现在得到了不断的改进和提高.HPCVD 系统能够产生高的 Mg 蒸气压和提供清洁的沉积环境,并且沉积速度快,设备简单,HPCVD 法得到的薄膜超导性能最好,T_c 最高;掺碳对于制备高质量高性能 MgB₂ 薄膜是必不可少的,但是现在还没有找到最佳掺碳(C)的原料和工艺参数.郝小星组掺碳用的是二茂镁.而二茂镁是一种价高且需复杂设备控制的碳源;北京大学冯庆荣小组已经找到了价低且无须复杂设备控制的碳源,但实验正在进行中,尚需一定时间才能摸索出合适的工艺参数.表 2 对 MgB₂ 薄膜几种主要的制备方法在目前工艺水平下作了比较,可见,在目前的工艺水平下,混合物理化学气相沉积法制备 MgB₂ 超导薄膜的综合性能最好.

3.2 改进

3.2.1 改进一

现在工业上对于 MgB₂ 气体的使用有着一套严

表 2 HPCVD, PLD, MS, MBE, E-Beam 五种制备 MgB₂ 薄膜的方法对比

特性 / 工艺参数	HPCVD	PLD	MS	MBE	E-Beam
T _c (max)	~41K	~38K	~35K	~35K	~38K
ρ _{300K}	8.5 μΩcm 左右	150 μΩcm 左右	200 μΩcm 左右	8.9 μΩcm 左右	350 μΩcm
J _c	3.5 × 10 ⁷ A/cm ²	1.6 × 10 ⁷ A/cm ²	< 10 ⁶ A/cm ²	1.6 × 10 ⁵ A/cm ²	2.4 × 10 ⁶ A/cm ²
RRR = R _{300K} /R _{40K}	~80	~1.4	~1.6	~1.7	~1.35
晶粒尺寸	400—500nm	几到几十 nm	100nm	180nm 左右	100—200nm
所用背景气体	B ₂ H ₆ , H ₂	氩气	氩气	-	氩气
H _{c2}	60T(掺碳)	27.5T	19T	39T	37.78T
H _{irr}	45T	9T(21K)	3T	-	19.2T
所用硼源	B ₂ H ₆	B 粉	B 粉	B 粉	B 粉

格的措施, MgB_2 的易燃和剧毒问题是很容易解决的. 在 Mg 气氛充足的情况下, MgB_2 薄膜的沉积速率与 B_2H_6 的流量成正比. 薄膜的形成过程是一个“自动吸附沉积”的过程, 载流 H_2 的流量增大, 使得薄膜原子可以在衬底上有较长的时间移动到能量低的位置, 有利于外延薄膜的形成. 可见, 气体的输运过程对薄膜的沉积速率有很重要的影响. 当沉积速率不断增大时, 相同时间内生长的膜越来越厚, 造成表面平整度下降, 晶粒取向也逐渐杂乱. 因此, 要以较高的生长速率得到性能和形貌更好的薄膜, 必须创造一个具有较高流速而且非常平稳的气体输运过程. 本文提出了采用多个输气装置同时供气, 增大和稳定气体流速的改进思路. 一方面, 多个输气装置同时供气, 可以在供气时形成更加精细的“微调”, 对于一个输气装置的调节, 将不会因该装置的误差使总气流产生较大误差. 另一方面, 不确定性因素对某个或某几个输气装置产生影响, 将不至于严重影响总气流.

3.2.2 改进二

在 MgB_2 薄膜制备过程中, 外退火方法受其制备工艺的限制, 难于在多层结构上加以发展, 使得超导器件的制备受到一定限制. 原位生长高质量的 MgB_2 超导薄膜对于超导器件的发展是非常有潜力的, 但是利用原位退火生长 MgB_2 必须要求前驱体偏离正常的配比组分, 即提供过剩的 Mg 源以弥补高温下的挥发, 这使得生长过程中对组分的定量控制和调节往往较差, 同时 Mg 原子强烈挥发而留下的大量空位对薄膜样品致密程度的影响也显而易见, 这些都成为进一步提高薄膜质量的制约因素. 为此改进如下: 采用如图 3 所示的脉冲激光沉积(两步, 原位)法. 用自行烧制的 MgB_2 靶先在衬底上沉积一层满足 $Mg:B$ 化学计量配比为 1:2 的混合物薄膜, 再在其上覆盖一层 Mg 膜. 退火时, 上面的 Mg 层的挥发起到保护作用, 通过定量控制 Mg 层挥发完成之前底层薄膜所处的成相状态, 可使底层的 $Mg-B$ 混合物在适宜温度下成相生成 MgB_2 .

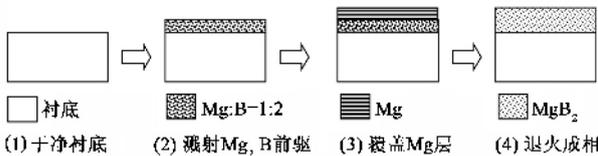


图 3 MgB_2 超导薄膜生长实验过程

3.2.3 改进三

通过将溅射过程控制在异常辉光放电或弧光放

电的工作状态, 提高溅射产率, 进而加大落到衬底上的沉积物在单位时间内的通量, 并缩短了溅射物从 MgB_2 靶子到衬底所需的时间, 可以有效控制 Mg 在溅射制膜过程中的损失, 从而在原位一次就得到具有超导特性、且具有单一取向的 MgB_2 超导薄膜.

3.3 展望

本文介绍了 MgB_2 超导薄膜的制备方法和研究进展, 对几种主要的制膜方法作了比较, 并提出了改进意见. MgB_2 薄膜因其多方面的特点和优越表现, 对其制备方法的对比研究具有重大的应用价值. 目前, 对 MgB_2 超导薄膜的研究已取得了很大成果, 特别是以薄膜为基础的现代电子器件, 像 SQUID 等已发挥了重要的作用. 但是, 高效率、高重复率地制备高质量的 MgB_2 多层薄膜, 且达到工业化生产和应用水平, 还有待于进一步研究. 鉴于目前转变温度较高的氧化物超导体加工困难, 从应用角度讲, MgB_2 超导体薄膜的研究将受到持续的关注.

参 考 文 献

[1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T *et al.* Nature, 2001, 410: 63
 [2] Eom C B, Lee M K, Choi J H *et al.* Nature, 2001, 411: 31
 [3] Pogrebnjakov A V, Xi X X, Redwing J M *et al.* Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 2018
 [4] Finnemore D K, Ostenson J E, Bud'ko S L *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 2420
 [5] Larbalestier D C, Cooley L D, Rikel M O *et al.* Nature, 2001, 410: 186
 [6] Naito M, Ueda K. Supercond. Sci. Technol., 2004, 17: R1
 [7] Ueda K, Saito S, Sernba K *et al.* Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 177502
 [8] Shimakage H, Tsujimoto K, Wang Z *et al.* Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 072512
 [9] Mijatovic D, Brinkman A, Veldhuis D *et al.* Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 192505
 [10] Cybart S A, Chen K, Cui Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 012509
 [11] Zeng X H, Pogrebnjakov A V, Zhu M H *et al.* Appl. Phys. Lett., 2003, 82: 2097
 [12] Pogrebnjakov A V, Redwing J M, Jones J E *et al.* Appl. Phys. Lett., 2003, 82: 4319
 [13] Xi X X, Pogrebnjakov A V, Xu S Y *et al.* Physica C, 2007, 456: 22
 [14] 丁莉莉, 陈莉萍, 李芬等. 低温物理学报, 2006, 28: 107 [Ding L L, Chen L P, Li F *et al.* Chinese Journal of Low Temperature Physics, 2006, 28: 107(in Chinese)]

- [15] Chen L P , Ding L L , Feng Q R *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2006 , 88 : 262502
- [16] 陈莉萍 , 丁莉莉 , 庄承钢等. 低温物理学报 , 2006 , 28 : 31
[Chen L P , Ding L L , Zhuang C G *et al.* Chinese Journal of Low Temperature Physics , 2006 , 28 : 31(in Chinese)]
- [17] 张开成 , 丁莉莉 , 庄承钢等. 低温物理学报 , 2006 , 28 : 197
[Zhang K C , Ding L L , Zhuang C G *et al.* Chinese Journal of Low Temperature Physics , 2006 , 28 : 197(in Chinese)]
- [18] 丁莉莉 , 姚丹 , 陈莉萍等. 低温物理学报 , 2005 , 27 : 919
[Ding L L , Yao D , Chen L P *et al.* Chinese Journal of Low Temperature Physics , 2005 , 27 : 919(in Chinese)]
- [19] 姚丹 , 庄承钢 , 张开成等. 北京大学学报(自然科学版) , 2006 , 42 : 357 [Yao D , Zhuang C G , Zhang K C *et al.* Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis , 2006 , 42 : 357(in Chinese)]
- [20] Ferrando V , Orgiani P , Pogrebnjakov A V *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2005 , 87 : 252509
- [21] Zhuang C G , Yao D , Li F *et al.* Supercond. Sci. Technol. , 2007 , 20 : 287
- [22] Wang S F , Zhou Y L , Zhu Y B *et al.* Supercond. Sci. Technol. , 2003 , 16 : 748
- [23] Chen C P , Feng Q R , Gan Z Z *et al.* Chinese Science Bulletin , 2005 , 1 : 7
- [24] Badica P , Togano K , Awaji S *et al.* Supercond. Sci. Technol. , 2006 , 19 : 242
- [25] Yue Z , Mihail I , Josip H *et al.* Supercond. Sci. Technol. , 2005 , 18 : 395
- [26] 余增强 , 马小柏 , 聂瑞娟等. 低温物理学报 , 2005 , 27 : 888
[Yu Z Q , Ma X B , Nie R J *et al.* Chinese Journal of Low Temperature Physics , 2005 , 27 : 888(in Chinese)]
- [27] 王淑芳 , 周岳亮 , 朱亚彬等. 自然科学进展 , 2005 , 15 : 1007
[Wang S F , Zhou Y L , Zhu Y B *et al.* Progress in Natural Science , 2005 , 15 : 1007(in Chinese)]
- [28] Heinrich A , Leirer C , Stritzker B. Supercond. Sci. Technol. , 2005 , 18 : 1215
- [29] Roussel M , Pan A V , Bobyl A V *et al.* Supercond. Sci. Technol. , 2005 , 18 : 1391
- [30] Kang W N , Kim H J , Choi E M *et al.* Science , 2001 , 292 : 1521
- [31] Berenov A , Lockman Z , Qi X *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2001 , 79 : 4001
- [32] Blank D H A , Hilgenkamp H , Brinkman A *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2001 , 79 : 394
- [33] Brinkman A , Mijatovic D , Rijnders G *et al.* Physica C , 2001 , 353 : 1
- [34] Shinde S R , Ogale S B , Greene R L *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2001 , 79 : 227
- [35] Zeng X H , Sukiasyan A , Xi X X *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2001 , 79 : 1840
- [36] Ferrando V , Amoruso S , Bellingeri E *et al.* Supercond. Sci. Technol. , 2003 , 16 : 241
- [37] Eom C B , Lee M K , Choi J H *et al.* Nature , 2001 , 411 : 558.
- [38] Wang S F , Dai S Y , Zhou Y L *et al.* Supercond. Sci. Technol. , 2001 , 14 : 885
- [39] Christen H , Zhai H , Cantoni C *et al.* Physica C , 2001 , 353 : 157
- [40] Micunek R , Plectenik A , Kus P *et al.* Physica C , 2006 , 435 : 78
- [41] Schneider R , Geerk J , Linker G *et al.* Physica C , 2005 , 423 : 89
- [42] Vaglio R , Maglione M G , Capua R Di. Supercond. Sci. Technol. , 2002 , 15 : 1236
- [43] Ermolov S N. JETP Letters , 2001 , 73 : 557
- [44] Ahn J R , Lee S G , Hwang Y *et al.* Physica C , 2003 , 388 - 389 : 127
- [45] Saito A , Kawakami A , Shimakage H *et al.* Supercond. Sci. Technol. , 2002 , 15 : 1325
- [46] Saito A , Kawakami A , Shimakage H. *et al.* Supercond. Sci. Technol. , 2004 , 15 : 3579
- [47] Saito A , Kawakami A , Shimakage H *et al.* J. Appl. Phys. , 2002 , 41 : L127
- [48] Mori Z , Doi T , Ishizaki Y *et al.* Physica C , 2004 , 412—414 : 1371
- [49] Harada Y , Takahashi T , Kuroha M *et al.* Physica C , 2006 , 445—448 : 884
- [50] Ueda K , Naito M. Appl. Phys. Lett. , 2001 , 79 : 2046
- [51] Ueda K , Naito M. Appl. Phys. Lett. , 2003 , 93 : 2113
- [52] Erven A J M , Kim T H , Muenzemberg M *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2002 , 81 : 4982
- [53] Shimakage H , Saito A , Kawakami A *et al.* Physica C , 2003 , 392—396 : 1291
- [54] Harada Y , Udsuka M , Nakanishi Y *et al.* Physica C , 2004 , 412—414 : 1383
- [55] Harada Y , Udsuka M , Takahashi T *et al.* Physica B , 2005 , 359—361 : 466
- [56] Harada Y , Takahashi T , Iriuda H *et al.* Physica C , 2005 , 426—431 : 1453.
- [57] 熊文杰 , 邝先飞 , 康念铅. 江西化工 , 2006 , 1 : 80 [Xiong W J , Kuang X F , Kang N Q. Jiang Xi Chemical Industry , 2006 , 1 : 80(in Chinese)]
- [58] 吴克 , 余增强 , 张解东等. 低温物理学报 , 2006 , 28 : 212
[Wu K , Yu Z Q , Zhang J D *et al.* Chinese Journal of Low Temperature Physics , 2006 , 28 : 212(in Chinese)]
- [59] 余增强 , 吴克 , 马小柏等. 物理学报 , 2007 , 56 : 512 [Yu Z Q , Wu K , Ma X B *et al.* Acta Physica Sinica , 2007 , 56 : 512 (in Chinese)]
- [60] Kitaguchi H , Doi T. Supercond. Sci. Technol. , 2005 , 18 : 489
- [61] Moon S H , Yun J H , Lee H N *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2001 , 79 : 2429